

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Reference 11

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012985034

WPI Acc No: 2000-156887/200014

Coating composition suitable for forming photocatalytic coating films -
containing photocatalyst

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000017230	A	20000118	JP 98187766	A	1998070	200014 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98187766 A 19980702

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000017230	A		10	C09D-183/04	

Abstract (Basic): JP 2000017230 A

NOVELTY - A novel coating composition containing photocatalyst (P) contains as essential components a substance that shows photocatalyst function (A), photocationically polymerizable silicone type film forming composition (B), organic solvent (C), and water (D).

DETAILED DESCRIPTION - Also claimed is a method (M) for forming coating film having photocatalyst function from (P) comprising a curing process wherein a coating layer of (P) formed on a substrate is made to cure at a temperature below 100 deg. C by irradiating outdoor sunlight containing UV light, indoor illumination light, electron rays, or X radiation.

USE - (P) and (M) are suitable for forming photocatalytic coating films on the surfaces of various substrates like metals, plastics, ceramics, glass, potteries, paper, wood, and coating films.

ADVANTAGE - (P) can cure at a low temperature and forms coating films excellent in photocatalytic function, its durability, and mechanical strength.

Dwg. 0/0

JP 2000017230 A

NOVELTY - A novel coating composition containing photocatalyst (P) contains as essential components a substance that shows photocatalyst function (A), photocationically polymerizable silicone type film forming composition (B), organic solvent (C), and water (D).

DETAILED DESCRIPTION - Also claimed is a method (M) for forming coating film having photocatalyst function from (P) comprising a curing process wherein a coating layer of (P) formed on a substrate is made to cure at a temperature below 100 deg. C by irradiating outdoor sunlight containing UV light, indoor illumination light, electron rays, or X radiation.

USE - (P) and (M) are suitable for forming photocatalytic coating films on the surfaces of various substrates like metals, plastics, ceramics, glass, potteries, paper, wood, and coating films.

ADVANTAGE - (P) can cure at a low temperature and forms coating films excellent in photocatalytic function, its durability, and mechanical strength.

Dwg. 0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17230

(P2000-17230A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 J 0 3 8
35/02		35/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-187766

(22) 出願日 平成10年7月2日 (1998.7.2)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 南波 洋一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 村瀬 典子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒を含有するコーティング組成物及び塗膜形成方法

(57) 【要約】

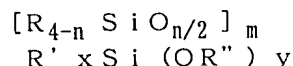
【課題】 光触媒活性に対する塗膜耐久性及び低温硬化性に優れたシリコン系バインダー、ポットライフにも優れた光触媒含有コーティング組成物、及びプラスチック等の非耐熱性基材に光触媒層を容易に形成可能な塗膜形成方法を提供すること。

【解決手段】 光触媒作用を有する物質と光力チオン重合性シリコン系被膜形成組成物とからなる、光触媒活性に対する塗膜耐久性及び低温硬化性に優れ、かつ遮光容器を使用することによりポットライフにも優れた光触媒含有コーティング組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 光触媒作用を有する物質、(B) 光カチオン重合性シリコン系被膜形成組成物、(C) 有機溶媒及び水を必須成分とする光触媒含有コーティング組成物。

【請求項2】 (A) 光触媒作用を有する物質が、光照射によって酸化還元反応を引き起こし活性酸素を発生さ



(式中、R及びR'は炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基、R''は炭素数1～4の炭化水素基または水素原子を示す。また、nは0～3のいずれかの整数、mは正の整数であり、xは0～3のいずれかの整数、yは1～4のいずれかの整数であり、x+y=4である。)及び光酸発生剤(B-3)とからなることを特徴とする請求項1に記載の光触媒含有コーティング組成物。

【請求項3】 光カチオン重合性シリコン系被膜形成組成物(B)の、光触媒作用を有する物質(A)に対する割合が10～100重量%であり、水及び溶剤を除いた固形分濃度が1～40重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒含有コーティング組成物。

【請求項4】 光触媒作用を有する物質(A)がアナターゼ型二酸化チタンまたはブルッカイト型二酸化チタンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒含有コーティング組成物。

【請求項5】 請求項1～4記載のコーティング組成物を、波長400nm以下の紫外線、紫外線を含む屋外光、室内照明、または電子線、X線等の放射線により100℃以下の温度で硬化することを特徴とする光触媒作用を有する塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光触媒作用を有するコーティング組成物及びその塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】二酸化チタン等に代表される光半導体物質は、光の照射によって酸化還元反応を引き起こしスーパーオキシドイオン(O₂⁻)や水酸ラジカル(・OH)などの活性酸素を発生させ有機物を分解する光触媒機能を有する。この原理を工業的に応用する用途が数多く知られている。例えば、建築物や自動車のセルフクリーニング塗装、照明器具の汚れ防止、壁や衛生陶器表面の抗菌、抗カビ作用、室内の空気清浄機に用いた脱臭効果、浴室鏡やサイドミラーの防曇などが提案されている。

【0003】これらを実用化するためには、基材表面に光触媒作用を保つ層を形成する技術が必要である。光触媒活性の高い二酸化チタン層を基材表面に形成する方法は主として2種類に大別することができる。一つは二酸

化チタン微粒子の分散液を塗布し400℃以上の高温で処理する高温焼き付け法、もう一つは二酸化チタン微粒子と高分子材料(バインダー)の複合化による低温硬化法である。ガラス、金属、セラミックス、タイル、建材等の耐熱基材には高温焼き付け法により光触媒活性の高い二酸化チタン層を基材に形成することが可能である。一方プラスチック、繊維、塗装面等の非耐熱性基材へは低温硬化法により二酸化チタン層を基材に形成する必要がある。非耐熱性基材への低温硬化法が可能になれば日常生活空間における光触媒の用途が大きく広がる可能性がある。しかるに低温硬化法ではバインダーとなる樹脂の選定が難しい。これは光触媒活性があると全ての有機物を分解してしまうため基本的に有機物のバインダーを使用することができないためである。現在までに検討されてきた低温硬化法のバインダーとしては、比較的光触媒分解に強いフッ素樹脂系の材料が特開平7-171408号において提案されている。しかしフッ素樹脂系バインダーは、ビニルエーテル及び/またはビニルエステルとフルオロオレフィンとのコポリマーを主成分とするものであるため、光触媒活性に対する耐久性が本質的に不十分である。また、金属アルコキシドの加水分解生成物(特開平4-174679号)や加水分解性珪素化合物の加水分解物(特開平8-164334号)、アルコキシシランとコロイダルシリカ(特開平8-141503号)などいわゆるゾルゲル法シリコン系材料が数多く提案されている。これらのシリコン系材料はシロキサン結合を有するので光触媒活性に対する耐久性という点では十分な性質を示すが、末端アルコキサイドを加水分解縮合させるために100℃以上の熱処理を要する点が課題である。

(1)

(2)

【0004】そこで最近では、常温1液型バインダーとしての湿分硬化型シリコン、紫外線硬化型シリコン(特開平9-59041号)が提案されている。湿分硬化型シリコンは空気中の湿分により加水分解させたシラノールを常温で脱水縮重合させるため重合度が不十分で塗膜耐久性が不足する。さらに室温での反応性を高めているため光触媒含有コーティング組成物溶液のポットライフも短い。また、紫外線硬化型シリコンはビニル基等の不飽和結合部位を光ラジカル発生剤によりラジカル重合させて硬化させるため結合部位が炭素-炭素結合であり、光触媒活性に対する耐久性が本質的に不十分で

ある。このように低温硬化法においては、100℃以下の低温で硬化し光触媒活性に対する塗膜の耐久性が得られるバインダーとなり、かつコーティング組成物溶液のポットライフがある新しい材料が切望されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記従来技術の問題点に鑑みて、低温硬化性と光触媒活性に対する塗膜耐久性に優れたシリコン系バインダーを供給し、かつポットライフにも優れた光触媒含有コーティング組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは低温硬化法の光触媒含有コーティング組成物について鋭意検討を行った結果、上記の目的を達成し得るものを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、光触媒作用を有する物質と光カチオン重合性シリコン系被膜形成組成物を必須成分とする光触媒含有コーティング組成物が、低温（光）硬化性と光触媒活性に対する塗膜耐久性に優れ、かつ遮光容器を使用すればポットライフにも優れた光触媒含有コーティング組成物となることを見だし本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる光触媒作用を有する物質は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光あるいは放射線を照射すると伝導体に電子が生じ、価電子帯に正孔が生じる物質である。光触媒作用を有する物質としては、二酸化チタン (TiO_2)、 ZnO 、 Nb_2O_5 などのような金属酸化物、 SrTiO_3 、 KTaO_3 、 $\text{Ni-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ などの複数の金属を含む複合金属酸化物、 CdS 、 ZnS 等の金属硫化物、 CdSe 、 GaP 、 CdTe 、 MoSe_2 、 WSe_2 等の金属カルコゲナイド等、光あるいは放射線照射によって電気を通すようになる光半導体と呼ばれる物質等が挙げられる。

【0008】上記光触媒作用を有する物質の中でも、光の照射によって酸化還元反応を引き起こしスーパーオキシドイオンや水酸ラジカルなどの活性酸素を発生させ有機物を分解する物質が特に好ましく、例えば二酸化チタン、 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 など遷移金属の酸化物が挙げられる。中でも二酸化チタンが最も好ましい。なぜならば二酸化チタンは無害であり化学的に安定であり、安価に入手可能であるからである。二酸化チタンの結晶構造は正方晶系に属するルチル型とアナターゼ型、及び斜方晶系のブルッカイト型のいずれでもよくまたこれらの混合体でも良い。光触媒活性の点ではバンドギャップエネルギーがアナターゼ型は3.2 eV、ルチル型は3.0 eVであるためアナターゼ型の方が光触媒活性が高く好ましい。ブルッカイト型も光触媒活性が高いことが知られてお

り、好適に使用できる。

【0009】本発明に用いられる二酸化チタンは微粒子状態で、一次粒子径が1~100 nmのものが好ましく、更に好ましくは10~40 nmのものである。一次粒子径が1 nmより小さいものは微粒子の分散液の安定性が無く二次凝集してしまい塗膜を形成したときの光触媒活性が低くなるので好ましくない。一次粒子径が100 nmより大きいものも塗膜を形成したときの光触媒活性が低くなるので好ましくない。本発明に用いられるシリコン系被膜形成組成物（バインダー）は、シロキサン結合 (Si-O 結合) を主骨格とし、シラノール基、アルコキシ基等のカチオン重合性部位を有するシリコン化合物と、光あるいは放射線照射によって分解し、酸を発生するカチオン重合開始剤を必須成分とする組成物である。それらの中でも、一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーと、一般式(2)で示されるシランモノマー及び光酸発生剤とを必須成分とする組成物が好適に用いられる。

【0010】一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーのRは、炭素数1~10の置換または非置換の炭化水素基であるが、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基などのアラールキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、クロロメチル基、γ-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン置換炭化水素基、及びγ-メタクリロイルオキシプロピル基、γ-グリシジルオキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、γ-メルカプトプロピル基などの、(メタ)アクリロイルオキシ基、グリシジル基、メルカプト基などの反応性置換基を有する炭化水素基等が挙げられる。

【0011】一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーとしては、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリビニルシルセスキオキサン、ポリフェニルシルセスキオキサン、ポリメチルビニルシルセスキオキサン、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリジビニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンなどを用いることができる。

【0012】本発明の一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーを得るためには、テトラアルコキシシラン、炭素数1~10のアルキル置換基またはフェニル基を有するトリアルコキシシラン、炭素数1~10のアルキル置換基またはフェニル基を有するジアルコキシシラン、炭素数1~10のアルキル置換基またはフェニル基を有するモノアルコキシシランや、ビニル基、グリシジル基、アミノ基、アクリル基、メタクリル

基及びメルカプト基を有するトリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、モノアルコキシシランを加水分解縮合する等の手段で得ることができる。これらは単独でも2種以上を複合して使用しても良い。

【0013】本発明の一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーを合成する際に用いられる原料の具体例としては、以下に述べるアルコキシシランモノマーが挙げられる。テトラアルコキシシランのモノマーとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。炭素数1~10のアルキル基またはフェニル基を有するモノマーとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシランなどが挙げられる。また、ビニル基、グリシジル基、アミノ基、アクリル基、メタクリル基及びメルカプト基を有するモノマーとしては、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上のモノマーを共縮合させて使用しても良い。これらの共縮合中では特に γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン又はビニルトリエトキシシランを用いたプレポリマーが好ましい。

【0014】本発明の一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーを得るためには、アルコキシシランモノマーのモル数に対して0.5~20倍モルの水と、該モノマーに対して0.1~10000ppmの酸触媒の存在下に加水分解縮合させることによって合成することが好ましい。加水分解、縮合に際して使用する水の量が0.5倍モル未満では加水分解が十分に進行せず、水の使用量が20倍モルを越えると、不規則な三次元的縮合反応が起こって本発明の目的とするポリオルガノシロキサンが得られないことがあるので好ましくない。加水分解、縮合に際して使用する酸の量が0.1ppm未満では加水分解縮合反応が十分に進行せず、酸の使用量が10000ppmを越えると、加水分解、縮合

反応が急速に起こりゲル化を生じ易くなることがあるので好ましくない。

【0015】本発明の一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンを得るために用いられる反応条件としては、反応温度は0~100℃、反応時間は1~24時間が好ましい。特に初期加水分解反応を10~30℃の温度で1~3時間攪拌して行い、引き続き10~30℃の温度で1~10時間攪拌して反応させることが好ましい。縮合反応の停止は、攪拌を停止し温度を下げることににより、或いは溶液を中和することにより行うことができる。その際生じる塩は濾過或いは水洗等により除去することが出来る。

【0016】本発明の一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーの数平均分子量(Mn)は100~10000が好ましく、更に好ましくは300~1000である。重量平均分子量(Mw)は好ましくは200~20000、更に好ましくは400~2000である。Mnが100未満又はMwが200未満では、光触媒含有コーティング組成物にしたときの基材への濡れ性が悪く良好な塗膜が形成されないことがあるので好ましくない。Mnが10000を超える又はMwが20000を越えると光触媒含有コーティング組成物の溶媒に対する溶解性が低下するなどの問題を生じることがあるので好ましくない。

【0017】本発明の一般式(2)で示されるシラン化合物のR'は一般式(1)のRと同様炭素数1~10の置換または非置換の炭化水素基であり、具体的には一般式(1)のRと同様、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基などのアラルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、クロロメチル基、 γ -クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン置換炭化水素基、及び γ -メタクリロイルオキシプロピル基、 γ -グリシジルオキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -メルカプトプロピル基などの、(メタ)アクリロイルオキシ基、グリシジル基、メルカプト基などの反応性置換基を有する炭化水素基等が挙げられる。一般式(1)のRと一般式(2)のR'とは、同じであっても異なってもよい。

【0018】本発明の一般式(2)で示されるシラン化合物のシランモノマーの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジ

エトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上のモノマーを使用してもよい。

【0019】本発明のシリコーン系被膜形成組成物は、一般式(1)で示されるポリオルガノシロキサンプレポリマーと一般式(2)で示されるシラン化合物とからなる。ポリオルガノシロキサンプレポリマーのシラン化合物に対する割合は、1~200重量%が好ましい。ポリオルガノシロキサンプレポリマーが1重量%未満では基材へ塗布する際の濡れ性が低下し均一な塗膜を形成することができないことがあるので好ましくない。200重量%より多くなると、硬化後の塗膜の架橋密度が不足し塗膜の機械的強度が低くなるなどの問題を生じることがあるので好ましくない。

【0020】本発明における、光照射により分解して酸(H^+)を発生する光酸発生剤としては例えば、Journal of the Organic Chemistry Vol. 43, No. 15, 1978, 3055~3058ページ、Journal of Radiation Curing, Vol 15, No. 2, 1978, 10~11ページに記載されているトリフェニルスルホニウム塩誘導体、及び他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩等の化合物)などが挙げられ、具体的にはトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンアンチモナート、トリフェニルスルホニウムベンゾスルホナート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のスルホニウム化合物、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート等が挙げられる。これは単独でも2種以上で使用しても良い。

【0021】本発明における光酸発生剤のシリコーン系被膜形成組成物に対する割合は0.1~20重量%が好ましく、更に好ましくは1~5重量%である。光酸発生剤が0.1重量%未満では光照射時に発生する酸の量が不足し塗膜が十分に硬化することができないことがある

ので好ましくない。20重量%より多くなると塗膜中に残存する光酸発生剤成分の量が多くなり塗膜の機械的強度を低下させ、耐久性も低下する等の問題を生じることがあるので好ましくない。本発明における光カチオン重合性シリコーン系被膜形成組成物(光酸発生剤を含むシリコーン系被膜形成組成物)の、光触媒作用を有する物質に対する割合は10~100重量%が好ましく、更に好ましくは30~70重量%である。光カチオン重合性シリコーン系被膜形成組成物が10重量%未満では、光触媒作用を有する物質を基材に固定するバインダー量が不足であり塗膜の基材密着性や機械的強度が低下することがあるので好ましくない。100重量%より多いとバインダーが光触媒の表面を覆ってしまうため塗膜の光触媒活性が低下することがあるので好ましくない。

【0022】本発明におけるコーティング組成物に使用するのに好ましい有機溶剤としては、一般式(1)、

(2)で示されるシリコーン系被膜形成組成物と光酸発生剤及び水、必要に応じて添加する添加剤等が均一に溶解し、且つその溶液が基材上に均一な塗布膜が形成できる有機溶剤であればいかなる溶剤でも良く、塗料等に通常使用されている任意の有機溶媒又はこれらの混合溶剤が使用できる。上記溶媒としては例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等が挙げられ、これらの溶剤は二種以上を混合して使用してもよくこれらに限定されるものではない。但し安全性の観点からエタノールを水と混合して用いることが特に好ましい。

【0023】本発明におけるコーティング組成物中の水及び溶剤を除いた固形分濃度は1~40重量%が好ましく、更に好ましくは5~10重量%である。固形分濃度が1重量%未満では塗膜の膜厚が薄くなり過ぎるため光触媒含有塗膜の保護機能が不十分となることがあり、30重量%を超えると塗膜膜厚が厚くなり過ぎるため、塗膜透明性が悪くなりクラック等の問題が発生することがあるのでいずれも好ましくない。

【0024】本発明におけるコーティング組成物を塗布する方法としては、スプレーコート、スピンコート、ディップコート、バーコートなど通常使用されている方法を採用することができ、中でもスプレーコートが好適

であるが、基材上に均一な塗布膜が形成できる方法であればこれらに限定されるものではない。基材としてはプラスチック、ガラス、金属、紙、木材、セラミックス、陶磁器、塗装面などに使用することができる。また、本発明におけるコーティング組成物の塗膜の膜厚は特に限定するものではないが、凡そ1～1000 μ mの範囲で自由に選択することができる。また、これらの膜厚は1回塗りだけでなく多数回の塗装処理によっても得ることができる。

【0025】本発明におけるコーティング組成物を塗布する際には、基材との密着性の確保やプラスチックなど基材自身が光触媒作用により影響を受ける場合など必要に応じて下塗りプライマーや下地保護層（中間層）を形成することができる。中間層に用いるコーティング材料としては、無機系のコーティング材料であれば特に限定されるものではないが、金属アルコキシド、エチルシリケート、シランカップリング剤、無機系プライマー、アクリルシリコン塗料等を適宜自由に選択することができる。

【0026】本発明におけるコーティング組成物を塗布した塗膜を硬化させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば以下に行うことができる。基材上にコーティングした塗膜に紫外線を照射する光源としては、高圧水銀灯（154、313、365、405、436、546、577nm）、超高圧水銀灯（250～600nm）、メタルハライドランプ（250～600nm）、殺菌灯（主な波長254nm）、紫外用蛍光灯（300～400nm）、カーボンアーク（300～1100nm、ピーク400nm）、キセノンランプ（300～1100nm）、複写用高圧水銀灯（265、405、436、546、577nm）などを自由に選択することができる。また、屋外光や蛍光灯などの室内光に含まれる紫外線を利用して硬化させることができる。特に超高圧水銀灯（250～600nm）、メタルハライドランプ（250～600nm）が好適に使用される。これらのランプにより照射する紫外線の照射量は、0.01J/cm²以上が好ましく、更に好ましくは1～5J/cm²である。紫外線を照射する時間は通常1～300分、好ましくは2～10分であり、その際の温度は通常10～100℃、好ましくは20～50℃である。

【0027】本発明におけるコーティング組成物が硬化する理由の詳細は不明であるが、紫外線照射により光酸発生剤が分解し発生した酸がシリコン系被膜形成組成物の末端シラノール基、アルコキシ基を縮合させ架橋反応が起こることにより硬化するものと考えられる。本発明におけるコーティング組成物には、必要に応じてシランカップリング剤、プライマー等他の成分を添加しても構わない。シランカップリング剤の具体的例としては、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ

ン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のモノマー型及び、ポリエトキシジメチルシロキサン等の市販のポリマー型カップリング剤を挙げることができる。プライマーの例としては、AP-133（日本ユニカー製）、APZ730（日本ユニカー製）、APZ-660（日本ユニカー製）、PC-7A（信越化学工業製）等の市販品を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を使用してもよい。

【0028】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し本発明は何らこれらに限定されるものではない。

（実施例1）ビニルトリエトキシシラン19.0g（0.1mol）、水4.2g（0.23mol）、0.1mol/L-硝酸0.2gの混合液を50mlビーカーに仕込み、室温（25℃）にてマグネチックスターラーで90分攪拌した。エトキシ基が水酸基に加水分解され混合液が不均一から均一溶液になったことを確認しプレポリマー溶液とした。得られたプレポリマーのGPC法による重量平均分子量Mwは500であった。このプレポリマー溶液を100ml褐色ポリ容器に入れ、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン24.8g（0.1mol）、テトラメトキシシラン15.2g（0.1mol）を添加し、光酸発生剤SP-170（4，4-ビス（ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニル）スルフォニオ）フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、旭電化工業製）を加え攪拌しシリコン被膜形成用バインダー溶液とした。このバインダー溶液10gに二酸化チタンゾル分散液NTS-11（TiO₂濃度5重量%、粒子径10～35nm、水/アルコール混合溶液、昭和電工製）320gを加え、光触媒含有コーティング組成物を調製した。

【0029】得られた光触媒含有コーティング組成物をガラス（ソーダライムガラス）、ポリカーボネート（PC、帝人化成社製；商品名パンライトL1225V）、アクリル（協和ガス化学工業社製；商品名パラペットHR1000）、ポリエチレンテレフタレート（PET、東洋紡績社製；表面未処理品）の各基板、及び上記ガラス基板にイソシアネート硬化型アクリル系塗料（大日本

インキ化学工業社製；商品名A801)を塗装した各基材(2×5×10mm)にバーコータを用いて塗布した。約10分間室温(25℃)にて乾燥させた後、紫外線照射装置UVC253(ウシオ電機製)にて1J/cm²の光を照射し塗膜を硬化させた。

【0030】(実施例2) γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン24.8g(0.1mol)、水4.2g(0.23mol)、0.1mol/L-硝酸0.2gの混合液を50mlビーカーに仕込み、室温(25℃)にてマグネチックスターラーで90分攪拌した。エトキシ基が水酸基に加水分解され混合液が不均一から均一溶液になったことを確認しプレポリマー溶液とした。得られたプレポリマーのGPC法による重量平均分子量Mwは700であった。このプレポリマー溶液を100ml褐色ポリ容器に入れ、ビニルトリメトキシシラン19.0g(0.1mol)、テトラエトキシシラン20.8g(0.1mol)を添加し、光酸発生剤SP-170(4,4-ビス(ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、旭電化工業製)を加え攪拌しシリコン被膜形成用バインダー溶液とした。このバインダー溶液10gに二酸化チタンゾル分散液STS-01(TiO₂濃度30重量%、粒子径7~20nm、水溶液、石原産業製)40gとエタノール20gを加え、光触媒含有コーティング組成物を調製した。

【0031】得られた光触媒含有コーティング組成物を実施例1で用いたものと同種のガラス、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート基板及び、上記ガラス基板に実施例1のイソシアネート硬化型アクリル系塗料を塗装した各基材(2×5×10mm)にバーコータを用いて塗布した。約10分間室温(25℃)にて乾燥させた後、紫外線照射装置UVC253(ウシオ電機製)にて3J/cm²の光を照射し塗膜を硬化させた。

【0032】(実施例3) ビニルトリエトキシシラン19.0g(0.1mol)、水4.2g(0.23mol)、0.1mol/L-硝酸0.2gの混合液を50mlビーカーに仕込み、室温(25℃)にてマグネチックスターラーで90分攪拌した。エトキシ基が水酸基に加水分解され混合液が不均一から均一溶液になったことを確認しプレポリマー溶液とした。得られたプレポリマーのGPC法による重量平均分子量Mwは600であった。このプレポリマー溶液を100ml褐色ポリ容器に入れ、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン24.8g(0.1mol)、テトラメトキシシラン15.2g(0.1mol)を添加し、光酸発生剤SP-170(4,4-ビス(ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、旭電化工業製)を

加え攪拌しシリコン被膜形成用バインダー溶液とした。このバインダー溶液10gに二酸化チタンゾル分散液(NTS-11)320gを加え、光触媒含有コーティング組成物を調製した。

【0033】実施例1で用いたのと同種のガラス、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート基板及び、上記ガラス基板に実施例1のイソシアネート硬化型アクリル系塗料を塗装した各基材(2×5×10mm)にプライマーAP133(日本ユニカー製)をバーコータを用いて塗布し室温で20分間乾燥させた。プライマー処理を行った各基材に光触媒含有コーティング組成物をバーコータを用いて塗布し約10分間室温(25℃)にて乾燥させた後、紫外線照射装置UVC253(ウシオ電機製)にて3mJ/cm²の光を照射し塗膜を硬化させた。

【0034】(比較例1)メチルトリエトキシシラン17.8g(0.1mol)、テトラエトキシシラン20.8g(0.1mol)、水8.4g(0.23mol)、0.1mol/L-硝酸0.4gの混合液を50mlビーカーに仕込み、50℃恒温槽中にてマグネチックスターラーで90分攪拌した。得られたプレポリマー(固形分濃度20%溶液)のGPC法による重量平均分子量Mwは1500であった。この溶液10gを100mlポリ容器に入れ、二酸化チタンゾル分散液(STS-01)60gを加え、光触媒含有コーティング組成物を調製した。

【0035】得られた光触媒含有コーティング組成物を実施例1で用いたのと同種のガラス、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート基板及び、上記ガラス基板に実施例1のイソシアネート硬化型アクリル系塗料を塗装した各基材(2×5×10mm)にバーコータを用いて塗布した。約10分間室温(25℃)にて乾燥させた後、温度100℃1時間加熱し塗膜を硬化させた。

【0036】(比較例2)ビニルエーテルとフルオロオレフィンとのコポリマーを主成分とするフッ素ポリマー(ルミフロンLF200C 旭硝子社製)8.0gとヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤(スミジュールN-3500、住友バイエルウレタン製)1.6g、チタンカップリング剤(プレーンアクト338X 味の素社製)10.0gを混合した。この溶液5gを100mlポリ容器に入れ、二酸化チタンゾル分散液(NTS-11)400gを加え、光触媒含有コーティング組成物を調製した。

【0037】得られた光触媒含有コーティング組成物を実施例1で用いたのと同種のガラス、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート基板及び、上記ガラス基板に実施例1のイソシアネート硬化型アクリル系塗料を塗装した各基材(2×5×10mm)にバーコータを用いて塗布した。室温(25℃)にて3時間

放置し塗膜を硬化させた。

【0038】以上の実施例1～3、比較例1～2で得られた供試験片について下記の塗膜性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

(1) 塗膜密着性 (JIS K5400に準じる)

供試験片の塗膜表面にカッターナイフにて1mm間隔の切り傷にて100ヶの升目を付けた。この塗膜表面にセロハン粘着テープ (商品名: セロテープニチバン株式会社製) を貼り付けこれを引き剥がしたときの塗膜剥離の起きた升目の数を目視及び顕微鏡 (50倍) にて調べ判定した。

○: 升目100の全てに塗膜の剥離が無いもの (100/100)

△: 塗膜の一部 (升目100中10～50) に塗膜の剥離があるもの (50～90/100) ×: 塗膜の多く又は全てが剥離又は脱落したもの (0/100)

(2) 光触媒活性 (赤インキ試験)

供試験片の塗膜表面に赤インキを塗布し、ブラックライト (20w) により紫外線を30分照射しその前後の赤インキの色の变化から光触媒活性の良否を目視にて判定した。

○: 赤インキの赤色が消え光触媒活性が高いもの

×: 赤インキの色がほとんど消えず光触媒活性が低いもの

なお、(1) の塗膜密着性試験で評価が「×」だった基材については光触媒活性試験は実施しなかった。

(3) 塗膜の耐久性

供試験片に対して、JIS D0205に記載の参考試験法 (参考2・2促進試験2・2・1 (3) 紫外線 蛍光燈耐候性試験機) に準拠し、デューパネル光コントロールウエザオメータ (スガ試験機) を用いて、耐久性の評価を行なった。試験条件は70℃8時間乾燥後、50℃4時間、湿潤サイクルにて200時間後の塗膜表面にセロテープを貼り付け、これを引き剥がしたときの塗膜剥離、脱落の程度により塗膜耐久性を判定した。

○: 塗膜又は樹脂の剥離が無いもの

△: 塗膜の一部が剥離又は脱落したもの

×: 塗膜の多くが剥離又は脱落したもの

なお、(1) の塗膜密着性試験で評価が「×」だった基材については耐久性試験は実施しなかった。

【0039】

【表1】

実施例及び 比較例 基材	溶液ポット ライフ (室温 3カ月)	硬化温度	密着性 (基盤目剥 離試験)	光触媒活性 (赤インキ 試験)	塗膜耐久性 200 hrs. 後
実施例1 ガラス アクリル PC PET 塗装面	安定性良	室温 (25℃)	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
実施例2 ガラス アクリル PC PET 塗装面	安定性良	室温 (25℃)	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
実施例3 ガラス アクリル PC PET 塗装面	安定性良	室温 (25℃)	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
比較例1 ガラス アクリル PC PET 塗装面	安定性不良	100℃ 1時間	○ △ × × ×	○ ○ -- -- --	× × -- -- --
比較例2 ガラス アクリル PC PET 塗装面	安定性不良	室温イソシ アネート硬 化(25 ℃)	○ △ △ △ ○	○ ○ ○ ○ ○	× × × × ×

【0040】

【発明の効果】本発明の光触媒作用を有する物質と光カチオン重合性シリコーン系被膜形成組成物からなる光触媒含有コーティング組成物は、低温（光）硬化性と光触媒活性に対する塗膜耐久性に優れ、且つ遮光容器を使用すればポットライフにも優れた光触媒含有コーティング組成物となることを見いだした。本発明の光触媒含有コ

ーティング組成物を、ガラス、プラスチック、金属、紙、木材、セラミックス、陶磁器、塗装面などのコーティングに使用することにより、光触媒活性の高い二酸化チタン層を基材に形成することが可能である。従って本発明は光触媒作用の様々の用途に於ける光触媒層形成技術にとって大きな価値を有するものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 大森 将弘

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA21A BA21B BA21C
BA48A BA48C BC19A BC19B
BE32A
4J038 DL031 DL071 DL111 DL121
HA216 JA07 JB11 JB16
JC17 JC29 JC32 JC34 KA04
NA05 PA06 PA17 PB05 PB07
PB09 PC02 PC03 PC06 PC08
PC10